Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Philipp Manck

aus Edenkoben

Assistent an der kgl. bayer. Akademie für Landwirtschaft und Brauerei

Weihenstephan.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Philipp Manck

aus Edenkoben

Assistent an der kgl. bayer. Akademie für Landwirtschaft und Brauerei

Weihenstephan.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung: Sulfonsäuren	9
II. Übersicht und Discussion der Resultate .	13
III. Experimenteller Teil	22
1. Aminomethandisulfonsäure	22
a) Dikaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure .	22
b) Monokaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure .	25
2. Diazomethandisulfonsaures Kalium	27
3. Dijodmethandisulfonsaures Kalium	31
4. Methandisulfonsaures Kalium	33
5. Hydrazimethylendisulfonsaures Kalium . . .	33
6. Methanoltrisulfonsaures Kalium	34
7. Basisches Hydrazimethylentrisulfonsaures Kalium .	36
8. Neutrales Hydrazimethylentrisulfonsaures Kalium .	38

Unter Sulfonsäuren versteht man Derivate der unsymmetrischen schwefligen Säure, welche sich von derselben durch Ersatz des mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoffatoms durch elektrolytisch nicht jonisierbare Atome oder Atomgruppen ableiten. Sulfonsäuren entstehen bekanntlich nach folgenden vier allgemeinen Reaktionen:

I. Durch Substitution bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf wasserstoffhaltige Verbindungen, indem ein Wasserstoffatom des betreffenden Körpers mit einem Hydroxyl der Schwefelsäure als Wasser austritt und die restierende Sulfogruppe die Stelle des Wasserstoffatoms einnimmt. Diese Reaktion spielt in der organischen Chemie, namentlich in der Chemie der Benzolderivate, bekanntlich eine wichtige Rolle.

II. Durch Substitution bei der Einwirkung von schwefliger Säure, von Sulfiten oder Bisulfiten. Auf diese Weise erhält man:

1. Kohlenstoffsulfonsäuren aus den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe oder den Alkylschwefelsäuren mittels der normalen Alkalisalze der schwefligen Säure. Das Halogen, resp. der Schwefelsäurerest tritt mit dem am Schwefel sitzenden Metallatom aus und wird durch die Sulfogruppe ersetzt. Es können nach dieser Methode auch mehrere Sulfogruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden werden, wie Rathke[1]) gezeigt hat.

2. Stickstoffsulfonsäuren: Sie werden auf ganz analoge Weise erhalten, nur tritt hier die Sulfo-

1) Ann. 161, 149.

gruppe an die Stelle eines Hydroxyls. Nach diesem Mechanismus entstehen die von Fremy entdeckten Reaktionsprodukte der schwefligen Säure mit salpetriger Säure, welche nach Raschig als Dihydroxylaminsulfonsäure $N(OH)_2(SO_3H)$, Hydroxylamindisulfonsäure $N(OH)(SO_3H)_2$ und Nitrilosulfonsäure $N(SO_3H)_3$ aufzufassen sind. Ferner gehört hierher z. B. die Aminosulfonsäure $NH_2.SO_3H$, aus Hydroxylamin und schwefliger Säure, die von E. Fischer erhaltene Benzoldiazosulfonsäure $C_6H_5.N{=}N.SO_3H$ aus Diazobenzol und Sulfit, u. a.

3. Metallsulfonsäuren: Bekannt sind die Sulfonsäuren des Quecksilbers, Silbers und Kobalts. Die Alkalisalze derselben entstehen durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumsulfit auf die Chloride resp. Nitrate dieser Metalle und wurden früher als Doppelsalze der Schwermetallsulfite mit den Alkalisulfiten aufgefasst. Barth[1]) hat aber sowohl durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit als auf kryoskopischem Wege sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Quecksilber- und Silberverbindungen nicht als Doppelsalze, sondern als Salze von complexen Säuren, d. h. Metallsulfonsäuren

$$Hg\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3H\end{matrix} \quad \text{und} \quad Ag{-}SO_3H$$

zu betrachten sind. Dasselbe gilt demnach wahrscheinlich auch für die Salze der kobaltschwefligen Säure von Berglund[2]):

$$Co\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3H\\-SO_3H.\end{matrix}$$

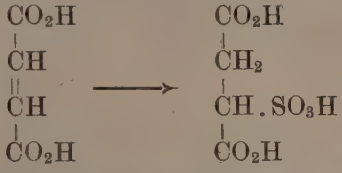
Auch hier findet also Austausch eines Halogens oder eines Salpetersäurerestes gegen die Sulfogruppe statt.

III. Durch Addition von Sulfit oder Bisulfit entstehen ebenfalls sowohl Kohlenstoff- wie

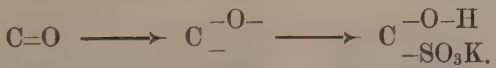
1) Zeitschr. f. phys. Ch. 9, 176.
2) Ber. 7, 469.

Stickstoffsulfonsäuren. Die Addition von Sulfit ist in folgenden Fällen beobachtet:

1. Bei Körpern, die zwei doppelt an einander gebundene Kohlenstoffatome C=C enthalten; es sind die überhaupt sehr additionsfähigen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Ein bekanntes Beispiel bieten die Maleïn- und Fumarsäure, die durch Addition von Bisulfit die Sulfobernsteinsäure liefern:

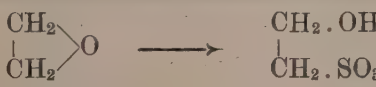


2. Bei Körpern, in denen ein Sauerstoffatom mit seinen zwei Valenzen an einem Kohlenstoffatom sitzt. Die Herstellung von Sulfosäuren aus Körpern dieser Art findet ausgedehnte Anwendung. Hierher gehört nämlich die Bisulfitaddition an Aldehyde und Ketone. Diese enthalten beide die Gruppe C=O. Das Sauerstoffatom richtet sich bei der Einwirkung von Bisulfit auf, wodurch zwei Valenzen frei werden; sie werden durch das Bisulfit gesättigt:



Die auf diese Weise entstehenden Körper sind zu bekannt, als dass sie weiterer Auseinandersetzung bedürfen.

3. Bei Körpern, in denen ein Sauerstoffatom zwei Kohlenstoffatome verbindet nach dem Schema . Das Athylenoxyd ist ein solcher Körper, und man erhält aus diesem durch Einwirkung von Bisulfit das Kaliumsalz der Isaethionsäure:



4. Auch stickstoffhaltige Substanzen, welche doppelt gebundene Stickstoffatome enthalten, addieren Sulfit. Hierher gehören die Azo- und Diazoverbindungen mit der Atomgruppe N=N. Dass Azokörper Bisulfit addieren, hat zuerst A. Spiegel[1]) gezeigt. Die doppelte Bindung der Stickstoffatome wird hierbei gelöst und die dadurch frei werdenden Valenzen durch Bisulfit gesättigt:

$$R.N{=}N.R' \longrightarrow R.\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{N}}.R'$$

Das Gleiche ist der Fall bei den Diazoverbindungen, wie v. Pechmann an der Diazobenzolsulfonsäure beobachtet hat. Auch der Diazoessigäther liefert ein ähnliches Additionsprodukt:

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} N{-}H \\ | \\ N{-}SO_3K \end{cases} \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

Die hierdurch entstehenden Körper sind Hydraziderivate, die beim Erwärmen mit Mineralsäuren Hydrazin abspalten.

IV. Durch Oxydation gewisser Schwefelverbindungen endlich lassen sich ebenfalls Sulfonsäuren erhalten. Mercaptan $C_2H_5.SH$ z. B. gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat Äthylsulfonsäure: $C_2C_5.SO_3H$. Unzweifelhaft die interessanteste dieser Bildungsweisen von Sulfonsäuren ist die unter III. angeführte. Die grosse Reaktionsfähigkeit der schwefligen Säure auf Körper mit doppelten Bindungen legte den Gedanken nahe, das Verhalten derselben gegen die Cyangruppe näher zu untersuchen. Nachdem vorläufige Versuche Cyankalium als sehr ge-

1) Ber. 18, 1479.

eignet zum Studium der Reaktion erwiesen hatten — Cyanwasserstoff wird von schwefliger Säure nicht angegriffen —, wurde von der Untersuchung anderer Cyanverbindungen abgesehen.

Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium wurde schon früher von Étard[1]) beobachtet. Es schien eine Wiederholung dieser Untersuchung um so mehr angezeigt, als meine Beobachtungen über die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von denen Étards abweichen.

Übersicht und Discussion der Resultate.

Étard erhielt durch Einleiten von schwefliger Säure in Cyankaliumlösung zwei Salze, welche von ihm als das primäre und secundäre Kaliumsalz der cyanschwefligen Säure betrachtet werden. Er nimmt an, dass ein Molekül Cyanwasserstoff auf ein Molekül primäres Kaliumsulfit einwirkt unter Bildung von cyanschwefligsaurem Kalium $SO_2CNK.H_2O$ nach der Gleichung:

$$S\begin{matrix}-K\\-OH\\=O\\=O\end{matrix} + CNH = S\begin{matrix}-K\\=(OH)_2\\-CN\\=O\end{matrix}$$

Es ist demnach das Salz gewissermassen das Kaliumsalz einer Säure, welche als das Cyanhydrin der schwefligen Säure betrachtet werden kann. In Wasser ist es leicht löslich; beim Zusatz verdünnter Säuren zu der Lösung erhält er daraus ein schwer lösliches Salz, dem er die Formel: $SO_2CNK, SO_2CNH, 3H_2O$ erteilt. Es wäre also ein saures Salz der cyanschwefligen Säure.

---

1) Comptes rendus 88. 649.

Während die freie Säure nicht existenzfähig ist, ist das neutrale Salz durch relativ grosse Beständigkeit ausgezeichnet, das saure Salz dagegen wird durch heisses Wasser zersetzt. Weiter hat Étard diese Verbindungen nicht charakterisiert.

Auf eine ähnliche, aber bequemere Weise erhielt ich zwei Salze, welche nach Aussehen, Löslichkeit und Verhalten mit den Étard'schen Verbindungen identisch zu sein schienen. Ich verfuhr im wesentlichen so, dass ich Kaliumbisulfitlösung auf Cyankalium einwirken liess. Es krystallisierte nach längerem Stehen ein leicht lösliches, secundäres Salz aus, aus dem dann durch Ansäuern der Lösung ebenfalls ein schwer lösliches primäres Salz ausgefällt wurde.

Während nun das qualitative Verhalten der von mir dargestellten Salze keine Verschiedenheiten von den von Étard beschriebenen Verbindungen erkennen liessen, lieferte die quantitative Analyse merkwürdiger Weise Ergebnise, welche von denen Étards in jeder Beziehung abweichen. Die von Étard und mir erhaltenen analytischen Resultate sind in folgender Zusammenstellung enthalten, wobei zu bemerken ist, dass Étard die unmittelbaren Zahlen seiner Analysen nicht veröffentlicht hat, sondern lediglich die oben angeführten Formeln.

Secundäres Kaliumsalz.

Étard		Von mir	
Berechnet für $SO_2CNK.H_2O$:		Gefunden:	Berechnet:
K	26,5	27,5	27,4
S	21,8	22,7	22,5
N	9,5	4,5	4,9
H_2O	12,6	6,6	6,4

Primäres Kaliumsalz.

Étard	Von mir	
Berechnet für $SO_2CNK, SO_2CNH, 3H_2O$:	Gefunden:	Berechnet:
C 8,8	5,2	5,3
H 2,5	1,8	1,7
O 40,9	41,7	41,9
K 14,2	17,2	17,0
S 23,4	27,9	28,0
N 10,2	5,9	6,1

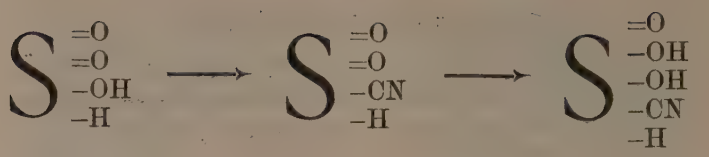
Nach meinen Analysen ist demnach nicht zu zweifeln, dass den von mir dargestellten Salzen die Formeln:

$$CH_3O_6K_2S_2N.H_2O \quad \text{und} \quad CH_4O_6KS_2N$$

zukommen. Daraus folgt, dass entweder die Étard-schen Analysen, welche er, wie gesagt, leider nicht angegeben hat, unrichtig und die von ihm untersuchten Verbindungen mit den von mir erhaltenen identisch sind, oder dass Étard ganz andere Substanzen als ich in Händen hatte. Die erste Möglichkeit ist die wahrscheinlichere,

1. weil es mir trotz vielfach wiederholter und variirter Versuche nicht gelang, Körper von der Zusammensetzung der Étard'schen Verbindungen zu erhalten;
2. weil es a priori unwahrscheinlich ist, dass aus schwefliger Säure und Cyankalium eine Säure von der Zusammensetzung der cyanschwefligen Säure Étards entsteht.

Étard nimmt an, dass das Hydroxyl der schwefligen Säure unter Wasseraustritt durch die Cyangruppe substituiert wird unter gleichzeitiger Anlagerung eines Moleküls Wasser:



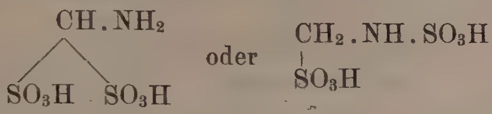
was, wie schon oben erwähnt, auch so interpretiert werden kann, dass ein Molekül Bisulfit ein Molekül Cyanwasserstoff addiert, wonach das Kondensationsprodukt dann als ein Cyanhydrin der schwefligen Säure erscheint. Für diese Annahme hat er keine anderen Beweise, als dass die Salze beim Erhitzen für sich Sulfat und Sulfocyanat geben, woraus er schliesst, dass der Schwefel an Cyan und Kalium gebunden sei; ferner dass beim Destillieren der Salze mit Phosphorpentachlorid Chlorthionyl $SOCl_2$ entsteht, was nach seiner Annahme beweist, dass ein Sauerstoffatom und zwei Hydroxyle am Schwefel sitzen.

Diese Beobachtungen sind aber nichts weniger als beweisend, denn die Entstehung der Sulfocyansäure ist so gut wie selbstverständlich, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt werden wird. Auch das erhaltene Chlorthionyl ist für die Erklärung der Konstitution nicht von Belang; denn es entsteht schon durch Einwirkung von schwefliger Säure auf erwärmtes Phosphorchlorid, und schweflige Säure wird beim Erhitzen der Salze frei.

Fragt man nun, wie Cyankalium und schweflige Säure aufeinander einwirken werden, so liegt die Annahme am nächsten, dass Addition der schwefligen Säure an den Cyanwasserstoff stattfindet unter Lösung der doppelten oder mehrfachen Bindungen des letzteren, je nachdem man demselben die Imidformel C=NH oder die Nitrilformel HC≡N zuschreibt. Es wird demnach die Cyangruppe nicht intakt bleiben, wie Étard annimmt, sondern jedenfalls eine Verwandlung erleiden müssen. Geht man von der Imidformel der Blausäure aus — die

Nitrilformel führt schliesslich zu demselben Resultat — so wird zunächst durch Addition eines Moleküls Bisulfit eine ungesättigte Kohlenstoffsulfonsäure entstehen:

welche ein zweites Molekül Bisulfit assimilieren kann, wobei je nachdem die Sulfogruppe an den Kohlenstoff oder den Stickstoff tritt, zwei verschiedene Disulfonsäuren entstehen können:



Diese Voraussicht ist durch die oben bereits angeführten Analysen bestätigt worden; die erhaltenen Salze sind nichts anders als das primäre und secundäre Kaliumsalz einer Disulfonsäure von der angegebenen Zusammensetzung. Die nähere Untersuchung hat weiter ergeben, dass den Verbindungen die zuerst oben angeführte Formel zu erteilen ist, weshalb sie im Folgenden als die Salze der Aminomethandisulfonsäure bezeichnet werden sollen. Mit dieser Annahme stehen auch die Beobachtungen Étards in vollkommenem Einklang.

Bedenken gegen die Formel könnte nur die bereits erwähnte Unbeständigkeit der freien Säure erregen. Es war zu erwarten, dass eine Aminomethandisulfonsäure ebenso beständig wie z. B. die Oxymethansulfonsäuren von Müller[1]) — deren Existenz übrigens zweifelhaft ist — oder die Oxymethantrisulfonsäure von Rathke[2]) ist. Dagegen zerfallen die Salze sowohl in alkalischer, wie in neutraler und besonders leicht in saurer Lösung in ihre Componenten nach der Gleichung:

$$CH(NH_2)(SO_3H)_2 = CNH + 2SO_2 + 2H_2O.$$

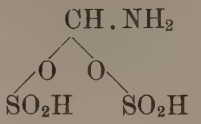
---

1) Ber. 6, 1032.

2) Ann. 161, 139.

Dabei tritt jedoch der Cyanwasserstoff zum Teil in Form seiner Spaltungsprodukte, d. h. als Ameisensäure und Ammoniak auf.

Es lag daher eine Zeit lang die Vermutung nahe, dass keine Sulfonsäure, sondern ein Schwefligsäureäther von der Formel



vorliegt. Nachdem es jedoch später gelang, die Verbindung in echte Sulfonsäuren, nämlich Methanoltrisulfonsäure und Methandisulfonsäure zu verwandeln, kann sie wohl nicht anders als ebenfalls als echte Sulfonsäure angesprochen werden.

Für die Auffassung der Verbindung als Aminosäure sprechen ferner folgende Gründe:

I. Mit Chloroform und alkoholischem Kalium erwärmt tritt der charakteristische Isonitrilgeruch auf.

II. Mit salpetriger Säure muss die Verbindung als Aminosäure einen Diazokörper, als Imidosäure dagegen ein Nitrosamin liefern. Man erhält nun durch Einwirkung von salpetriger Säure ein schön krystallisierendes gelbes Salz, das unzweifelhaft als Diazoverbindung, entstanden nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2CHNH_2 + HNO_2 = (SO_3K)_2C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + 2H_2O$$

aufgefasst werden muss.

Dass keine Nitrosoverbindung etwa von der Formel $\begin{matrix}CH_2\,.\,N\,.\,NO\\ |\quad\quad |\\ SO_3K\;SO_3K\end{matrix}$ vorliegt, folgt daraus, dass

1. die Liebermann'sche Reaktion ausbleibt; dass
2. durch Säuren keine salpetrige Säure abgespalten wird und dass

3. Verbindungen vom Typus R—NH.SO_3H durch salpetrige Säure nicht oder nur schwierig angegriffen werden, wie ein Reagensglasversuch mit Phenylamidosulfonsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$ und das negative Verhalten der Benzylaminodisulfonsäure [1])

$$C_6H_5.CH.(SO_3H).NH(SO_3H)$$

ergeben haben.

Für die Auffassung des gelben Körpers als Diazoverbindung sprechen dagegen folgende Reaktionen:

1. Verhalten beim Erhitzen für sich. Der Körper verpufft bei 210° lebhaft und wird momentan entfärbt.

2. Verhalten gegen Wasser. Schon bei gewöhnlicher Temperatur gibt die wässrige Lösung allmählich Stickstoff ab, wobei Entfärbung derselben eintritt. Beim Erwärmen erfolgt stürmische Gasentwickelung. Dabei wird der Körper teils vollständig zersetzt, teils scheidet sich, zweifellos als das Produkt einer sekundären Reaktion, in geringer Menge methanoltrisulfonsaures Kalium aus. Die alkalische Lösung ist sehr beständig.

3. Verhalten gegen Säuren. Beim Uebergiessen mit Säuren wird schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen sämtlicher Stickstoff frei; das Molekül zerfällt vollständig nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + 2HCl = N_2 + HCO_2H + 2SO_2 + 2KCl.$$

Gegen Kohlensäure ist der Körper beständig.

4. Verhalten gegen Jod. Bei der Einwirkung von Jod wird der Stickstoff durch Jod ersetzt und zwar treten zwei Jodatome an den Kohlenstoff. Es entsteht dijodmethandisulfonsaures Kalium $CJ_2(SO_3K)_2$ nach der Gleichung:

$$CN_2(SO_3K)_2 + 2J = CJ_2(SO_3K)_2 + N_2.$$

---

1) Ber. 20, 2540.

Durch nascierenden Wasserstoff lässt sich das Jod durch Wasserstoff ersetzen und man erhält methandisulfosaures Salz $CH_2(SO_3K)_2$.

5. Verhalten gegen Reduktionsmittel. Natriumamalgam oder Aluminium in alkalischer Lösung verwandeln den gelben Diazokörper in eine farblose, leicht lösliche Verbindung, wahrscheinlich die Hydrazi-

verbindung, $(SO_3K)_2C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$, die beim Erwärmen mit Säuren Hydrazin abspaltet.

6. Verhalten gegen Bisulfitlösung. Wegen der sauren Reaktion des Bisulfits wird Stickstoff abgespalten. Es entsteht etwas methanoltrisulfonsaures Kalium, wahrscheinlich zunächst auch der Körper, der durch Einwirkung von Sulfit erhalten wird.

7. Verhalten gegen Sulfit. Der Diazokörper besitzt wie andere Diazoverbindungen, sowohl der Fett- als der aromatischen Reihe, die Fähigkeit, ein Molekül Kaliumsulfit zu addieren. Man erhält nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2C\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + K_2SO_3 = (SO_3K)_2C\begin{matrix}NK\\|\\NSO_3K\end{matrix}$$

ein alkalisch reagierendes, basisches Salz, welches als basisches hydrazimethylentrisulfonsaures Kalium beschrieben werden wird. In der Kälte mit Eisessig versetzt, krystallisiert aus der Lösung ein neutral reagierendes Salz, in dem ein Kaliumatom durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, aus. Es hat also die Formel

$(SO_3K)_2C\begin{matrix}NH\\|\\NSO_3K\end{matrix}$ und wird als neutrales Kaliumsalz der Hydrazimethylentrisulfonsäure bezeichnet werden.

Besonders charakteristisch für die beiden Salze ist ihr Verhalten gegen kochende Mineralsäuren. Sie zerfallen dabei, das basische Salz z. B. nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2C\begin{matrix}NK\\|\\NSO_3K\end{matrix} + 2H_2O = (SO_3K)_2CO + \begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + K_2SO_4.$$

Die in dieser Gleichung angeführte Ketosulfonsäure konnte als solche nicht gefasst werden. An ihrer Stelle treten die Zersetzungsprodukte, im Wesentlichen schweflige Säure und Kohlensäure auf, daneben aber wohl infolge einer sekundären Reaktion nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2CO + HSO_3K = (SO_3K)_3C(OH)$$

methanoltrisulfonsaures Kalium. Die geschilderte Reaktion gestattet also, auf sehr einfachem Wege und aus billigem Material Hydrazin darzustellen.

An der Auffassung des gelben Salzes als Diazoverbindung kann nach allen diesen angeführten Reaktionen sicher nicht mehr gezweifelt werden, und damit ist auch die Constitution des aus Cyankalium und Kaliumbisulfit erhaltenen Additionsproduktes als Amidoverbindung sicher gestellt. Dass es eine echte Disulfonsäure ist, beweist, wie schon angedeutet, die Entstehung der Methanoltrisulfonsäure und der Methandisulfonsäure.

Experimenteller Teil.

Aminomethandisulfonsäure $CH(NH_2)(SO_3H)_2$.

Von dieser im freien Zustand nicht existenzfähigen zweibasischen Säure wurden die beiden Kaliumsalze, welche den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bilden, in grösseren Mengen dargestellt und eingehender untersucht.

Dikaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure $CH(NH_2)(SO_3K)_2 . H_2O$.

Darstellung: Je 25 g 99 proc. Cyankalium wurden feingepulvert in einem Kolben portionenweise mit Kaliumbisulfitlösung unter fortwährender Wasserkühlung übergossen, bis es vollständig gelöst war und die Lösung blaues Lakmuspapier eben rot färbte. Die Bisulfitlösung wurde immer in der Weise bereitet, dass Ätzkali gelöst in der vierfachen Menge Wasser mit schwefliger Säure gesättigt wurde, bis die Lösung tief weingelb war und stark nach schwefliger Säure roch. Eine solche Lösung enthält 45 % Kaliumbisulfit. Bis zum Eintritt der sauren Reaktion waren immer ca. 170 ccm Bisulfitlösung nötig, was etwa $1^3/_4$ Molekül Bisulfit ausmacht. Nach 24 Stunden zeigten sich am Boden und auf der Oberfläche der Flüssigkeit farblose Krystalle, welche sich im Verlaufe einiger Tage noch mehrten. Je nachdem die Lösung mehr oder weniger sauer war, zeigen die Krystalle einen ganz verschiedenen Habitus. Bei fast neutraler Lösung bilden sich kugelförmige Aggregate von

feinen Nadeln, bei stark saurer Lösung dagegen entstehen grosse Rhomboëder mit gekrümmten rissigen Flächen. Wenn keine überschüssige Säure vorhanden war, nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit alkalische Reaktion an. Als keine Vermehrung der Krystalle mehr zu beobachten war, wurde die Mutterlauge abgegossen. Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Sie erwiesen sich als das Dikaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure. Die Ausbeute betrug manchmal ca. 30 g aus 25 g Cyankalium, manchmal aber auch bedeutend weniger. Sie ist eben abhängig von der Konzentration der Bisulfitlösung und vom Entweichen der Blausäure bei dem Zugeben der Bisulfitlösung.

Aus wenig heissem Wasser wurde das Salz mehrere Male umkrystallisiert und lufttrocken zur Analyse verwendet.

Die Resultate der einzelnen Analysen können leider nicht angegeben werden, weil sie durch einen unglücklichen Zufall abhanden gekommen sind. Die untenstehenden Zahlen sind die Mittelwerte aus mehreren Analysen. Das Kalium wurde als Kaliumsulfat in einer grossen Platinschale bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas oder Kjeldal ermittelt und der Schwefelgehalt durch Oxydation mittels rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr oder mit Soda und Salpeter im Platintiegel. Zur Krystallwasserbestimmung wurde das Salz 3 Stunden bei 105° im Luftbad erhitzt.

Analyse.

Berechnet für $CH_3K_2NS_2O_6 . H_2O$:		Gefunden:
K	27,4 %	27,5 %
N	4,9	4,5
S	22,5	22,7
H_2O	6,4	6,6

Eigenschaften und Verhalten.

Das Salz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, noch leichter in heissem. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge. Auf dem Platinblech oder im Reagensglas für sich erhitzt, geht Wasser weg, dann schweflige Säure, es sublimiert Schwefel und der Rückstand besteht aus Rhodanat, Thiosulfat, Ammoniak und etwas Sulfid. Das Thiosulfat entsteht vermutlich erst beim Übergiessen des Schmelzrückstandes mit Wasser, indem sich der Schwefel in dem vorhandenen Sulfit löst.

Mit Wasser einige Zeit gekocht, zerfällt das Salz in schweflige Säure, Ameisensäure und Ammoniak. Die Ameisensäure lässt sich neben der schwefligen Säure nachweisen durch die charakteristische rote Färbung, welche in ihrer neutralen Lösung durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Ferner kann man sie nach der Oxydation der schwefligen Säure mittels Permanganat in der Kälte durch Kochen mit Schwefelsäure abdestillieren.

Mit Säuren gekocht zerfällt das Salz in gleicher Weise; die schweflige Säure entweicht vollständig.

Mit Alkalien gekocht erhält man zunächst schwefligsaures und cyanwasserstoffsaures Salz, bei weiterem Kochen dann Ameisensäure und Ammoniak. Aus diesem Grunde gibt das aminomethandisulfonsaure Kalium auch die Berlinerblaureaktion, enthält also scheinbar noch Cyanwasserstoff.

Kocht man längere Zeit mit Wasser, so findet man ausser obigen Spaltungsprodukten noch Thiosulfat und etwas Sulfat in der Lösung, und wenn man zur Trockne eindampft auch noch Rhodanat; ausserdem ist ein Sulfid in Spuren vorhanden, beim Ansäuern entweicht etwas Schwefelwasserstoff.

Die Bildung von Thiosulfat beruht auf der Einwirkung von Ameisensäure auf Sulfit, wie ein Ver-

such bestätigte. Die Reaktion verläuft vermutlich in der Weise, dass die Ameisensäure einen Teil der schwefligen Säure zu Schwefel reduziert, der sich dann mit noch vorhandener schwefliger Säure vereinigt nach der Gleichung:

$$2HCO_2H + 2SO_3H_2 = 2CO_2 + S_2O_3H_2 + 3H_2O.$$

Der Rhodanwasserstoff entsteht jedenfalls durch die Einwirkung von Thiosulfat oder Sulfid, die ja beide vorhanden sind, auf noch unzersetzte Blausäure, eine Reaktion, die ja leicht verständlich und durch den Versuch bestätigt ist; somit kann man aus der Bildung von Rhodanat nicht auf die Constitution des Körpers schliessen, und die von Étard gezogenen Folgerungen sind aus diesem Grunde willkürlich.

Monokaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure

$$CH(NH_2)(SO_3K)(SO_3H).$$

Darstellung: Dieses Salz lässt sich aus der Lösung des secundären Salzes der Aminomethandisulfonsäure ausfällen, indem man mit verdünnten Säuren ansäuert. Es wurde meist Salzsäure verwendet. Zweckmässig wurde aber die Mutterlauge von den Krystallen des secundären Salzes auf das primäre, schwer lösliche Salz verarbeitet.

Als beste und rascheste Darstellungsmethode erwies sich die folgende:

Die Lösung von 25 g Cyankalium in zwei Molekülen Bisulfitlösung wird auf dem Wasserbad erwärmt. Leider lässt sich dabei ein Verlust an Blausäure und schwefliger Säure nicht vermeiden. Die anfangs saure Lösung nimmt bald alkalische Reaktion an. Man leitet nun zweckmässig nochmals schweflige Säure ein und erwärmt wieder, und wiederhohlt diese Behandlung so lange, bis die Lösung nicht mehr alkalisch wird. Dann kann aus der erkalteten Lösung sofort das primäre Kaliumsalz mit Salzsäure ausgefällt werden.

Eine Reinigung desselben durch Umkrystallisieren ist nicht möglich, da das Salz nur unter Zersetzung in Lösung geht. Es wird aber leicht von kohlensauren und ätzenden Alkalien aufgenommen und kann durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt werden.

Auf diese Weise wurde es zur Analyse durch mehrmaliges Lösen in Kaliumcarbonatlösung und Ausfällen mittels Salzsäure gereinigt und lufttrocken analysiert. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurden durch Verbrennungen festgestellt, die andern Elemente in gleicher Weise bestimmt wie beim secundären Salz.

Analyse.

Berechnet für $CH_4KNS_2O_6$:	Gefunden:
C 5,2 %	5,3 %
H 1,7	1,8
K 17,0	17,2
N 6,1	5,9
S 27,9	28,1
O 41,9	41,7

Eigenschaften und Verhalten.

Das Salz fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in Form von winzig kleinen Kügelchen mit warziger Oberfläche aus. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Seine Lösung reagiert stark sauer und ist nur kurze Zeit beständig. Während die frisch bereitete Lösung auf Zusatz von Silbernitrat klar bleibt und demnach keine reducierenden Eigenschaften besitzt, gibt sie nach kurzem Stehen mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, der sich bald braun färbt. Auch Jod- und Permanganatlösung wird durch diese Lösung sofort entfärbt. Durch Titration der frisch bereiteten Lösung mittels Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ Normalkalilauge wurde

festgestellt, dass das Salz sich wie eine einbasische Säure verhält.

Durch Lösen des Salzes in der berechneten Menge concentrierter Kaliumcarbonatlösung wurde ein neutrales Salz erhalten, das sich identischer wies mit dem secundären Kaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure.

Analyse: 0,3814 g lufttrockenes Salz ergaben 0,2311 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $CH_3K_2NS_2O_6 . H_2O$:	Gefunden:
K 27,4 %	27,2 %

Zu erwähnen wäre vielleicht noch, dass sich Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd mit dem Salz in Wasser geschüttelt lösen, aber ohne irgendwelche charakteristische Erscheinung.

Im übrigen verhält sich das primäre Salz genau gleich wie das secundäre.

Diazomethandisulfonsaures Kalium (Azomethylendisulfonsaures Kalium).

$$(SO_3K)_2C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} . H_2O.$$

Darstellung: 25 g des primären Kaliumsalzes der Aminomethandisulfonsäure werden in einem Kölbchen mit 35 ccm Wasser zu einem mässig flüssigen Brei angerührt und dann mit 20 ccm Kaliumnitritlösung (2 Teile Nitrit auf 1 Teil Wasser) auf einmal übergossen. Unter fortwährendem Umrühren erwärmt sich das Ganze und färbt sich gelb. Nach Verlauf weniger Minuten erhält man eine intensiv gelbe Lösung, die beim Abkühlen zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Nimmt man weniger Wasser, so erwärmt sich die Masse stärker, und die Reaktion geht weiter. Es tritt lebhafte Gasentwickelung

ein, die sich durch Abkühlen nicht aufhalten lässt. Man erhält dann nur eine geringe Menge des gelben Salzes, untermischt mit grossen Mengen eines weissen Salzes. Beide können nur sehr schwer von einander getrennt werden. Ebenso zersetzt sich die Lösung leicht, wenn man weniger Nitritlösung nimmt. Die angewandte Nitritlösung enthält 2 Moleküle Nitrit. Nimmt man nur 1 Molekül, also 10 ccm Nitritlösung, so muss man noch Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung zugeben. Es ist nämlich notwendig, dass die gelbe Lösung, wenn das aminomethandisulfonsaure Kalium vollständig in Lösung gegangen, alkalisch reagiert, was ja durch die überschüssige Nitritlösung bewirkt wird.

Vom secundären Salz der Aminomethandisulfonsäure kann man ebenfalls ausgehen, um den Diazokörper zu erhalten. Jedoch ist dabei viel grössere Vorsicht nötig, weil man die Mischung des secundären Salzes mit der berechneten Menge Nitritlösung ansäuern muss, ein Überschuss von Säure aber Zersetzung verursacht. Man muss daher die Säure, am besten Essigsäure, sehr vorsichtig zugeben und sowie das weisse Salz verschwunden ist, sofort die Lösung stark alkalisch machen. Geringe Mengen des weissen Zersetzungsproduktes bleiben dann in Lösung, und wenn man die Flüssigkeit langsam erkalten lässt, scheiden sich bis 1 cm lange, tiefgelbe Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Thonteller zeigen sie schönen Seidenglanz. Die Ausbeute betrug in der Regel aus 25 g aminomethandisulfonsaurem Kalium 21 g diazomethandisulfonsaures Kalium, also 66 % der Theorie. Aus der 6fachen Menge Wasser unter Zugabe von etwas Kalilauge kann man das Salz leicht umkrystallisieren. Mit weniger Wasser zersetzt es sich und mit mehr Wasser scheidet sich nichts mehr aus.

Die Analyse wurde mit der dreimal umkrystallisierten, lufttrockenen Substanz ausgeführt. Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde die Substanz in der

Verbrennungsröhre, gut mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt, verbrannt; im Schiffchen ging die Zersetzung explosionsartig vor sich. Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas ausgeführt. Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit Soda und Salpeter im Platintiegel oxydiert. Das Krystallwasser wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Salzes bei 110° im Luftbad oder bei 95° im Vacuum ausgetrieben.

Analyse.

I. 0,5147 g Substanz gaben 0,0778 g CO_2 u. 0,0456 g H_2O.
II. 0,2980 „ „ 0,0470 „ „ 0,0345 „
III. 0,2589 „ „ 0,0410 „ „ 0,0290 „
IV. 0,2539 „ „ 18,9 ccm N bei 0° 760 mm.
V. 0,5090 „ „ 38,9 „ „ „ „ „
VI. 0,2245 „ „ 0,3566 g $BaSO_4$.
VII. 0,1818 „ „ 0,2767 „
VIII. 0,4382 „ „ 0,2580 g K_2SO_4.
IX. 0,3888 „ „ 0,0253 g H_2O 1 St. bei 110°.
X. 0,4147 „ „ 0,0252 „ 5 St. bei 95° im Vacuum.

Berechnet für $CN_2S_2K_2O_6.H_2O$:		Gefunden:									
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	4,1	4,2	4,3	4,3	—	—	—	—	—	—	—
H	0,7	1,0	1,3	1,2	—	—	—	—	—	—	—
N	9,5	—	—	—	9,4	9,6	—	—	—	—	—
S	21,6	—	—	—	—	—	21,8	20,9	—	—	—
K	26,4	—	—	—	—	—	—	—	26,4	—	—
H_2O	6,1	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	6,1

Das diazomethandisulfonsaure Kalium krystallisiert in grossen, tiefgelben, glänzenden Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Ganz rein und trocken ist das Salz vollständig beständig, in unreinem Zustande aufbewahrt, riecht es bald nach schwefliger Säure und ent-

färbt sich allmählich. Bei 110° verliert es das Krystallwasser und färbt sich dabei etwas dunkler. Übergiesst man dieses wasserfreie Salz mit Wasser, so braust es lebhaft auf und entfärbt sich sofort; nimmt man aber statt Wasser verdünnte Kalilauge, so zersetzt es sich nicht.

Bei stärkerem Erhitzen verpufft das Salz bei 210° und wird momentan weiss. Es entsteht kein einheitlicher Körper, sondern die weisse Masse besteht aus Sulfat, ameisensaurem Salz und Thiosulfat. Erhitzt man dann noch weiter, so geht ein Glimmen durch die ganze Masse und der Glührückstand ist Kaliumsulfat.

Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt und reagiert neutral. Bei längerem Stehen entfärbt sie sich allmählich unter Gasentwickelung und nimmt dabei saure Reaktion an. Beim Erwärmen wird die Gasentwickeluug sehr stürmisch und in sehr kurzer Zeit ist der Körper vollständig zersetzt. Das entweichende Gas ist Stickstoff und schweflige Säure. Der Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen und gemessen, da zeigte sich, dass sämtlicher Stickstoff frei wurde:

Es gaben 0,0925 g Substanz 7,8 ccm Gas bei 16° und 720 mm Barometerstand.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff:	Gefunden:
9,5 %	9,4 %

In der Lösung findet sich dann nur noch schwefligsaures und ameisensaures Kalium. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:

$$CN_2(SO_3K)_2 . H_2O = HCO_2H + SO_3K_2 + SO_2 + N_2.$$

In alkalischer Lösung ist das Salz sehr beständig. Man kann die Lösung längere Zeit kochen, ohne dass Zersetzung eintritt. Erst wenn dieselbe sehr concentriert ist, beginnt die Gasentwickelung.

Von Säuren wird das Salz oder seine Lösung momentan unter stürmischer Stickstoffentwickelung zer-

setzt; nur in sehr verdünnter Lösung ist es gegen stark verdünnte Säuren einige Zeit beständig. Die Spaltungsprodukte sind dieselben wie beim Kochen mit Wasser; es scheint in beiden Fällen auch noch eine Kohlenstoffsulfonsäure in der Lösung zu sein, weil sofort nach dem Wegkochen der schwefligen Säure keine Schwefelsäure vorhanden ist, dagegen nach dem Erhitzen des Abdampfrückstandes solche in der Lösung nachzuweisen ist.

Schwermetallsalze verhalten sich gegen die Lösung des Diazokörpers verschieden; während z. B. Chlorzink und Chlorbarium gar nicht einwirken, geben Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat sofort Niederschläge. Es tritt lebhafte Gasentwickelung ein und die Metallsalze werden reduciert zu Quecksilberchlorür, metallischem Silber und Kupferoxydulsalz, jedenfalls durch die bei der Zersetzung freiwerdende schweflige Säure und Ameisensäure.

Dijodmethandisulfonsaures Kalium $CJ_2(SO_3K)_2$.

Das Dikaliumsalz der Dijodmethandisulfonsäure wurde aus dem Diazomethandisulfonsauren Kalium in folgender Weise erhalten:

10 g des letzteren wurden in einem Becherglas mit 30 g Wasser übergossen und dann 6 g Jod in kleinen Portionen zugegeben. Unter öfterem Umschütteln verschwindet das Jod und es entweicht Stickstoff. Wenn die überstehende Flüssigkeit etwas sauer wird, gibt man festes Kaliumbicarbonat zu. Beim Umschütteln färbt sich die Flüssigkeit stark braun von gelöstem Jod, aber die Färbung verschwindet bald wieder und schliesslich erhält man einen schwach gelblich gefärbten Krystallbrei. Der Körper lässt sich aus wenig heissem Wasser leicht umkrystallisieren. Das reine Salz darf mit Chlorbaryum keinen Niederschlag geben und Stärkelösung bei Zusatz von rauchender Salpetersäure nicht blau färben. Zur

Analyse wurde lufttrocknes Salz verwendet. Die Schwefelbestimmung wurde wie früher ausgeführt, die Jodbestimmung titrimetrisch in folgender Weise: Die Substanz wurde in zwei in einander gestellten Platintiegeln mit Soda und Salpeter geschmolzen, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit wässeriger schwefliger Säure versetzt. Die noch alkalische Lösung wurde dann mit Salpetersäure neutralisiert und auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt. Je 100 ccm wurden zur Titration verwendet. Als Titerflüssigkeiten dienten $^1/_{100}$ Normal-Silberlösung und $^1/_{100}$ Normal-Rhodankaliumlösung, als Indikator gesättigte Eisenammoniakalaunlösung.

Analyse:

I. 0,1752 g Substanz ergaben 0,0605 g K_2SO_4
II. 0,1784 „ „ 0,0610 „
III. 0,3266 „ „ 0,3011 g $BaSO_4$
IV. 0,2468 g Substanz erforderten 97 ccm $^1/_{100}$ Normal-Silberlösung entsprechend 0,1232 g Jod.

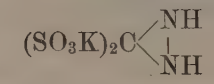
Berechnet für $CJ_2(SO_3K)_2$:		Gefunden:		
	I.	II.	III.	IV.
K 15,5	15,5	15,3	—	—
S 12,7	—	—	12,7	—
J 50,4	—	—	—	50,0

Das dijodmethandisulfonsaure Kalium krystallisiert in rechteckigen, glänzenden Blättchen, farblos mit einem Stich ins Gelbe. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Trocken für sich erhitzt schmilzt das Salz, stösst Joddämpfe aus und wird dunkel, zuletzt wieder weiss. Der Rückstand ist Kaliumsulfat. Die wässerige Lösung gibt mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge und lässt weder das Jod noch die schweflige Säure erkennen. Beim Kochen, auch mit Alkalien oder Säuren, ist die Lösung ziemlich beständig. Nach längerem Kochen mit Schwefelsäure wird jedoch Permanganatlösung entfärbt.

Methandisulfonsaures Kalium $CH_2(SO_3K)_2$.

Durch mehrstündige Behandlung des vorstehend beschriebenen dijodmethandisulfonsauren Kaliums mit Natriumamalgam erhält man Salze der Methandisulfonsäure mit fast quantitativer Ausbeute. Diese Säure wurde durch ihr schön krystallisierendes Kaliumsalz und ihr charakteristisches Baryumsalz identifiziert.

Hydrazimethylendisulfonsaures Kalium.

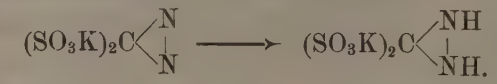


Das Kaliumsalz dieser Säure wurde aus dem diazomethandisulfonsauren Kalium in folgender Weise erhalten:

Diazomethandisulfonsaures Kalium wurde in der sechsfachen Menge Wasser gelöst, dann Kalilauge und Aluminiumdraht in kleinen Stücken hinzugegeben. Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung entfärbt sich allmählich die gelbe Lösung und es scheiden sich krustenförmig Krystalle aus, noch ehe sie vollständig entfärbt ist. Weil dadurch die Wasserstoffentwickelung verhindert wird, saugt man die Krystalle ab und gibt von neuem Aluminiumdraht zu der Lösung. Die Krystalle sind farblos und enthalten kein Aluminium. Sie lösen sich leicht in Wasser und krystallisieren auch aus wenig heissem Wasser wieder aus. In warmer Lösung zersetzt sich aber der Körper; denn während das Rohprodukt beim Erwärmen mit Mineralsäuren Hydrazin abspaltet, war nach zweimaligem Umkrystallisieren von Hydrazin keine Spur mehr vorhanden. Aus diesem Grunde ergab auch die Analyse keine brauchbaren Resultate.

Die Art und Weise der Entstehung sowie das Verhalten des Körpers dürfte jedoch zu der Annahme berechtigen, dass durch den nascirenden Wasserstoff die

doppelte Bindung der beiden Stickstoffatome gelöst und zwei Wasserstoffatome addiert wurden:



Methanoltrisulfonsaures Kalium.

$C(OH)(SO_3K)_3 . H_2O$.

Dieses Salz wurde auf zwei verschiedene Weisen aus dem diazomethandisulfonsauren Kalium erhalten, aber immer nur in sehr geringer Ausbeute, wahrscheinlich infolge einer secundären Reaktion.

1. Darstellungsmethode: Man erwärmt die mässig concentrierte Lösung des diazomethandisulfonsauren Kaliums auf ca. 40 — 45°, so dass eine nicht allzu lebhafte Gasentwickelung stattfindet. Sobald die Lösung entfärbt ist, scheidet sich ein scheinbar gallertartiger Niederschlag aus, der aber, wie das Mikroskop zeigt, aus sehr feinen Nädelchen besteht. Der Körper ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und lässt sich darum sehr leicht umkrystallisieren. Man erhält ihn in grossen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Er wurde lufttrocken zur Analyse verwendet.

2. Darstellungsmethode: Man lässt die Lösung des diazomethandisulfonsauren Kalium mit etwas Bisulfitlösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen oder kocht kurze Zeit; nachdem die Lösung entfärbt ist, scheidet sich dasselbe Salz aus wie oben, ebenfalls in sehr geringer Ausbeute.

Analyse.

I. 0,6892 g Substanz ergaben 0,0773 g CO_2 u. 0,0580 g H_2O,
II. 0,3518 „ „ 0,0366 „ „ 0,0306 „
III. 0,4075 „ „ 0,7208 g $BaSO_4$,
IV. 0,5110 „ „ 0,8925 „
V. 0,2370 „ „ 0,1570 g K_2SO_4,
VI. 0,3903 „ „ 0,2615 „
VII. 0,3518 „ „ 0,0221 g Kryst. Wasser,

Berechnet für		Gefunden:						
$CHS_3O_{10}K_3.H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	3,0	3,1	2,9	—	—	—	—	—
H	0,8	0,9	0,9	—	—	—	—	—
S	23,8	—	—	24,2	23,9	—	—	—
K	29,0	—	—	—	—	29,7	30,0	—
H_2O	4,5	—	—	—	—	—	—	4,9

Nach den Resultaten der Analyse muss das Salz als methanoltrisulfonsaures Kalium angesprochen werden. Nur Kalium wurde 1 % zu viel gefunden. Es zeigte aber das erhaltene Kaliumsulfat auch ein etwas abnormes Verhalten. Es war beim stärksten Gebläsefeuer nicht zum Schmelzen zu bringen, verlor aber dabei auch nicht an Gewicht. An der Identität des Salzes kann trotz dieser Differenz des Kaliumgehaltes nicht gezweifelt werden. Es wurde nämlich das von Albrecht[1]) beschriebene sehr charakteristische Baryumsalz der Methanoltrisulfonsäure aus dem Kaliumsalz erhalten und dessen Analyse gab gut stimmende Resultate.

0,1758 g Substanz gaben 0,1133 g $BaSO_4$,
0,1616 „ „ 0,0217 g Krystallwasser nach vierstündigem Erhitzen auf 105°.

	Berechnet für $C(OH)\left(SO_3\frac{Ba}{2}\right)_3.4H_2O$:	Gefunden:
Ba	37,6	37,6
Kryst. Wasser	13,2	13,4

Die letzten Zweifel endlich wurden beseitigt durch direkten Vergleich mit dem aus Methylmercaptantrisulfonsäure erhaltenen methanoltrisulfonsauren Kalium, das der Güte des Herrn Professor Rathke in Marburg zu verdanken war.

1) Ann. 161, 139.

Basisches hydrazimethylentrisulfonsaures Kalium.

$$(SO_3K)_2 . C \begin{cases} NK \\ | \\ NSO_3K \end{cases} . H_2O.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Einwirkung von neutralem oder alkalischem Pottaschesulfit auf diazomethandisulfonsaures Kalium. Das Pottaschesulfit wurde dargestellt durch Neutralisieren der oben angewandten ca. 45 proc. Kaliumbisulfitlösung mit festem kohlensaurem Kalium

Das feinzerriebene diazomethandisulfonsaure Kalium wird in einem Kölbchen oder Becherglas mit Pottaschesulfitlösung zu einem dünnflüssigen Brei gut angerührt und dieser dann über der Flamme erwärmt. Die Masse wird rasch weiss und erstarrt zu einem festen Krystallbrei, der sich nicht mehr aus dem Glas herausschütten lässt. Das Produkt wurde auf einen Thonteller aufgestrichen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. In wenig Wasser durch Erwärmen gelöst, erstarrt es beim Abkühlen wieder zu einer festen Masse. Zur Analyse wurde dreimal umkrystallisiertes, lufttrockenes Salz verwendet.

Analyse.

I.	0,6457 g	Substanz gaben	0,4425 g	K_2SO_4.
II.	0,3833	„ „	0,2733	„
III.	0,4085	„ „	0,2918	„
IV.	0,3008	„ „	0,2277	„
V.	0,3962	„ „	0,3022	„
VI.	0,2423	„ „	0,3811 g	$BaSO_4$.
VII.	0,2552	„ „	0,3973	„
VIII.	0,3831	„ „	18,2 ccm N bei 0° 760 mm.	
IX.	0,3055	„ „	14,2 „ „ „ 0° 760 „	

Berechnet für $CH_2N_2S_3O_{10}K_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
K	34,3	30,7	31,9	32,0	33,9	34,2	—	—	—	—
S	21,1	—	—	—	—	—	21,6	21,5	—	—
N	6,2	—	—	—	—	—	—	—	5,9	5,9

Das Salz ist auf diese Weise hergestellt jedenfalls nicht ganz rein, denn besonders die Kaliumbestimmungen gaben keine übereinstimmende Resultate. Nach den für Schwefel und Stickstoff gefundenen Zahlen ist ein Molekül Krystallwasser zu erwarten und beim Erhitzen im Reagensglas geht auch Wasser weg. Es wurde auch beim Erhitzen im Luftbad ein Gewichtsverlust constatiert, aber nie bis zu dem Masse, dass ein Molekül Wasser daraus berechnet werden konnte.

Eigenschaften und Verhalten. Die Krystallmasse besteht aus winzig kleinen, sehr spitzen Nädelchen. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und ist beim Kochen scheinbar beständig. Chlorbaryum gibt einen weissen Niederschlag, löslich in Säuren. Schwermetallsalze fällen nicht. Durch Kochen mit Säuren wird das Salz zersetzt; es entweicht schweflige Säure, in der Lösung finden sich Schwefelsäure, Hydrazin und methanoltrisulfonsaures Kalium. Die beiden letzteren scheiden sich beim Erkalten der Lösung aus. Die Schwefelsäure wurde quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, dass sich ein Molekül der schwefligen Säure als Schwefelsäure abspaltet.

0,2784 g Substanz ergaben 0,1422 g $BaSO_4$.

Berechnet für 1 Atom S:	Gefunden:
7,0 %	7,1 %

Die Spaltung durch kochende Säuren verläuft also nach der Gleichung:

$$(SO_3H)_2C\begin{matrix}NH\\|\\NSO_3H\end{matrix} + 2H_2O = (SO_3H)_2CO + \begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + H_2SO_4.$$

Die Ketosulfonsäure $CO(SO_3H)_2$ konnte nicht als solche nachgewiesen werden, sondern sie zerfällt teils nach der Gleichung: $CO(SO_3H)_2 = CO_2 + 2SO_2 + H_2O$,

zum Teil addiert sich ein Molekül Bisulfit unter Bildung von methanoltrisulfonsaurem Kalium:

$$(SO_3K)_2CO + HSO_3K = (SO_3K)_3C(OH).$$

Das Hydrazin wurde nachgewiesen durch seine Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduzieren, ferner mittelst Benzaldehyd als Benzalazin, Schmelzpunkt 93°.

Neutrales Hydrazimethylentrisulfonsaures Kalium.

$$(SO_3K)_2C\begin{matrix}NH\\|\\NSO_3K\end{matrix}.H_2O.$$

Dieses Salz wird aus dem vorigen erhalten, wenn man die Lösung desselben mit Eisessig versetzt bis zur bleibenden Trübung. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die sich leicht aus wenig heissem Wasser umkrystallisieren lassen. Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

Analyse.

I. 0,4148 g Substanz gaben 0,2473 g K_2SO_4.
II. 0,4343 „ „ 0,2639 „
III. 0,3173 „ „ 0,5463 g $BaSO_4$.
IV. 0,2885 „ „ 15,4 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Berechnet für $CH_3K_3S_3N_2O_{10}$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	VI.
K	28,1	26,7	27,2	—	—
S	23,1	—	—	23,6	—
N	7,0	—	—	—	6,7

Das Salz bildet wie das vorige keine einzeln ausgebildeten Krystalle, sondern eine zusammenhängende Kruste. Die Masse zeigt sehr splittrigen Bruch. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich: die Lösung reagiert neutral. Chlorbaryum gibt keinen Niederschlag, wohl aber nach kurzem Kochen der Lösung. Der Nie-

derschlag ist schwefelsaures Baryum. Im übrigen verhält sich dieses neutrale Salz genau wie das basische. Den Analysenresultaten zufolge muss es ebenfalls nicht ganz rein sein oder teilweise zersetzt infolge des Umkrystallisierens. Trotzdem kann über die Zusammensetzung der beiden Salze kein Zweifel bestehen wegen der Analogie mit dem Bisulfitadditionsprodukt des Diazoessigesters, und wegen der Hydrazinabspaltung durch kochende Mineralsäuren.